

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239913

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C08F 4/642

C08F 10/00

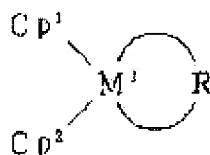
(21)Application number : 05-027801

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

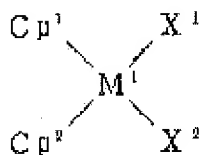
(22)Date of filing : 17.02.1993

(72)Inventor : MUKOYAMA MITSUAKI  
OUCHI KUNIHIRO  
MITANI MAKOTO  
MINAMI SHUJI

## (54) CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFIN AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN



I



II

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject catalyst, composed of a specific transition metallic compound and an organoaluminumoxy compound and capable of providing a polymer excellent in high molecular weight properties, sharpness of molecular weight distribution, mechanical characteristics, etc., thereof.

CONSTITUTION: This catalyst is composed of (A) a transition metallic compound of formula I [M1 is transition metal of group IVB; Cp1 and Cp2 are groups having (substituted)cyclopentadienyl nuclei, Cp1-(substituted)alkylene-Cp2 or Cp1-(substituted)silylene-Cp2; R is ≥4C (substituted)hydrocarbon group] and (B) an organoaluminumoxy compound. The catalyst is obtained by reducing a compound of formula II [X1 and X2 are halogen atom], etc., with Na/Hg, Na/naphthalene, etc., then bringing the resultant compound into contact with an unsaturated hydrocarbon in a solvent, affording the component

(A) and supporting the components (A) and (B) on a carrier, etc. Furthermore, an olefin is preferably brought into contact with the prepared catalyst to carry out the polymerization of the olefin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.01.2003

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-239913

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平5-27801

(22) 出願日 平成5年(1993)2月17日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 向山 光 昭

東京都杉並区南荻窪一丁目15番18号

(72) 発明者 大内 邦 裕

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 三 谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

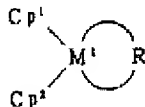
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

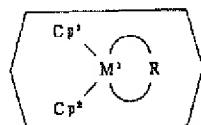
【構成】 下記式で表される遷移金属化合物と

【化1】

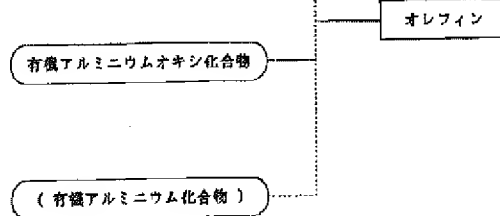


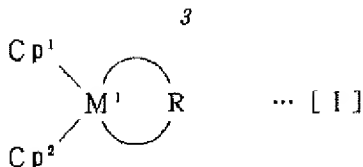
(M' は遷移金属、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、Rは炭素数4以上の炭化水素基であり、アルキル基などの置換基を有していてもよく、これらの置換基は相互に結合して環を形成していてもよい。) 有機アルミニウムオキシ化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合触媒。上記触媒の存在下にオレフィンを重合するオレフィンの重合方法。

【効果】 優れた重合活性で、分子量が大きく分散度 (Mw/Mn) の小さいポリオレフィンが得られる。



Cp<sup>1</sup> : シクロペンタジエニル基  
M' : 遷移金属  
R : 炭素原子数4以上の炭化水素基





【0009】(式中、M¹ は、周期律表第IVB族の遷移金属であり、Cp¹ および Cp² は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は、置換基を有していてもよく、また Cp¹ と Cp² とがアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基を介して結合されていてもよい。R は、炭素原子数4以上の飽和もしくは不飽和の炭化水素基であり、アルキル基、アリール基、シリル基、スタニル基、ゲルミル基などの置換基を有していてもよく、これらの置換基は、相互に結合して環を形成していてもよく、この環は二重結合を有していてもよい。)

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物とからなることを特徴としている。

【0010】本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るオレフィン重合触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

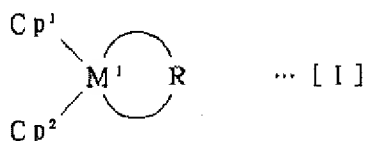
【0012】なお、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いられることがある。

【0013】本発明に係るオレフィン重合触媒は、下記式 [I] で表される遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B) とから形成されている。まず、遷移金属化合物 (A) について説明する。

【0014】本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、下記式 [I] で表される遷移金属化合物である。

【0015】

【化4】



【0016】上記式 [I] において、M¹ は、周期律表第IVB族の遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。Cp¹ および Cp² は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、シクロペンタジエニル骨格を有する基としては、たとえばシクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペ

4

ンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；インデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。

【0017】これらの中では、シクロペンタジエニル基が好ましい。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基である Cp¹ と Cp² とは、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0018】アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基などが例示され、置換アルキレン基としては、イソプロピリデン基、ジフェニルメチレン基などが例示され、置換シリレン基としては、ジメチルシリレン基などが例示される。

【0019】R で示される環骨格は、炭素原子数4以上、好ましくは4~10の飽和もしくは不飽和の炭化水素基であり、具体的には、テトラメチレン基などの飽和炭化水素基；プテニレン基などの不飽和炭化水素基などが挙げられる。

【0020】前記 R で示される環骨格を形成する炭化水素基は、アルキル基、アリール基、シリル基、スタニル基、ゲルミル基などの置換基を有していてもよく、これらの置換基を2個以上有する場合は、2個の置換基が相互に結合して五員環、六員環などの環を形成していてもよく、この環は二重結合を有していてもよい。また、この環は、O、N、S、P、Si 原子を含んでいてもよい。

【0021】R に置換するアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基が例示され、これらの基はハロゲンで置換されていてもよい。

【0022】アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などの炭素原子数6~10のアリール基が例示される、これらの基はハロゲン、または炭素原子数1~10のアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0023】シリル基としては、Si R<sup>a</sup> R<sup>b</sup> R<sup>c</sup> (R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> は炭素原子数1~12のアルキル基または炭素原子数6~12のアリール基) で表される基を例示することができ、具体的にはトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げるができる。

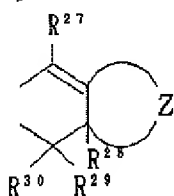
【0024】スタニル基としては、Sn R<sup>a</sup> R<sup>b</sup> R<sup>c</sup> (R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> は炭素原子数1~12のアルキル基または炭素原子数6~12のアリール基) で表される基を例示することができ、具体的にはトリメチルスタニル基、トリフェニルスタニル基などを挙げるができる。

7

なっているとしてもよく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基で置換された炭素原子数6~40のアリール基、または $M^2 R^a R^b R^c$ 基( $M^2$ はSi、SnまたはGeであり、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ は炭素原子数1~12のアルキル基または炭素原子数6~12のアリール基)を示す。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、および/または $R^{23}$ (または $R^{24}$ )と $R^{25}$ (または $R^{26}$ )は相互に結合して環を形成していてもよく、この環は二重結合を有していてもよい。]

【0037】

【化10】



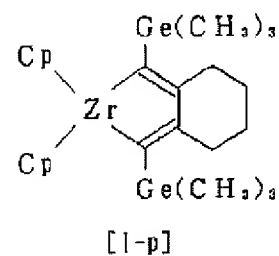
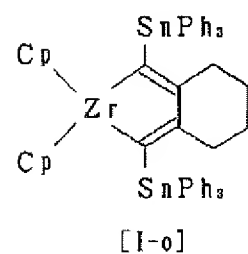
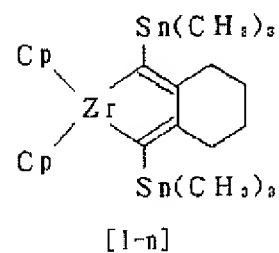
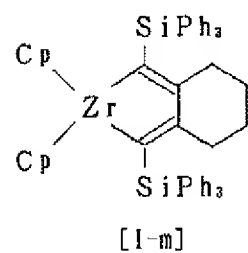
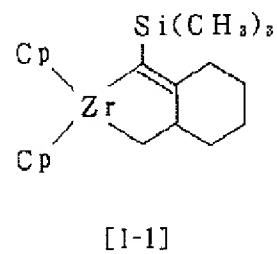
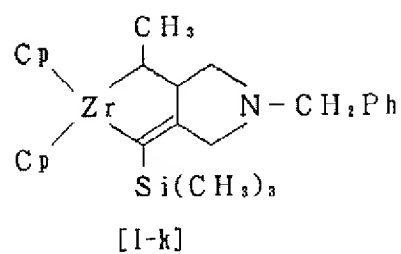
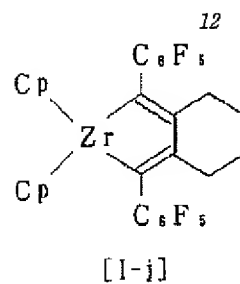
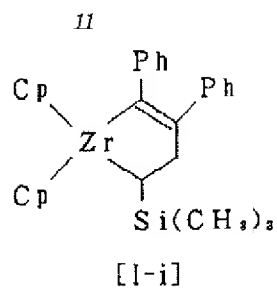
... [vi]

8

【0038】[式中、Zは、炭素数3~20の炭化水素基であり、O、N、Si、S、P原子を含んでいてもよい。 $R^{27} \sim R^{30}$ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基で置換された炭素原子数6~40のアリール基、または $M^2 R^a R^b R^c$ 基( $M^2$ はSi、SnまたはGeであり、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ は炭素原子数1~12のアルキル基または炭素原子数6~12のアリール基)を示す。また、 $R^{29}$ (または $R^{30}$ )と $R^{28}$ は相互に結合して環を形成していてもよく、この環は二重結合を有していてもよい。]以下に上記式【I】で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

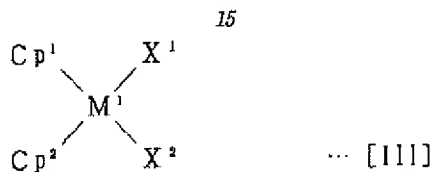
【0039】

【化11】



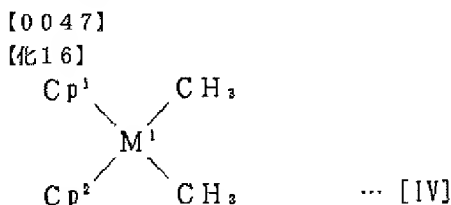
[0041]

[化13]



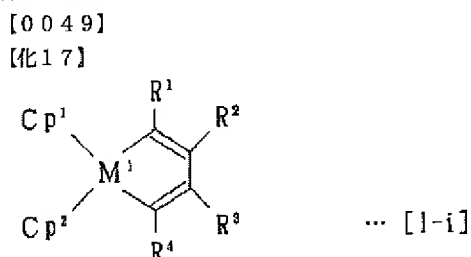
【0046】(式中、 $\text{Cp}^1$ 、 $\text{Cp}^2$ および $\text{M}^1$ は、式【I】における定義と同様であり、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、ハロゲン原子である。)

(A-3) 下記式【IV】で表される化合物を光分解して得られる化合物

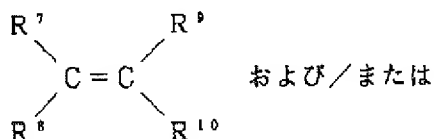
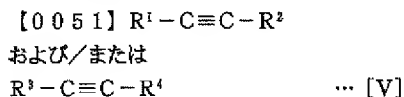


【0048】(式中、 $\text{Cp}^1$ 、 $\text{Cp}^2$ および $\text{M}^1$ は、式【I】における定義と同様である。) 上記式【I】で表される遷移金属化合物は、より具体的には、後述するよう  
20 かな方法により調製することができる。

(1) 遷移金属化合物が下記式【I-i】で表される化合物である場合には、



【0050】(式中、 $\text{Cp}^1$ 、 $\text{Cp}^2$ および $\text{M}^1$ は、式【I】における定義と同様であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、式【i】における定義と同様である。) たとえば上記A群から選ばれる化合物と、下記【V】で表される化合物または混合物とを溶媒中で接触させることにより調製することができる。



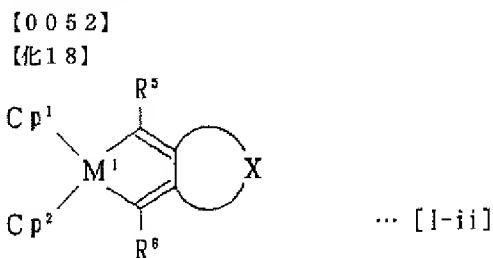
【0058】(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{14}$ は、式【iii】における定義と同様である。)

(4) 遷移金属化合物が下記式【I-iv】で表される化合物である場合には、

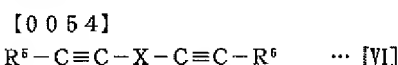
【0059】

\* (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、式【i】における定義と同様である。)

(2) 遷移金属化合物が下記式【I-ii】で表される化合物である場合には、

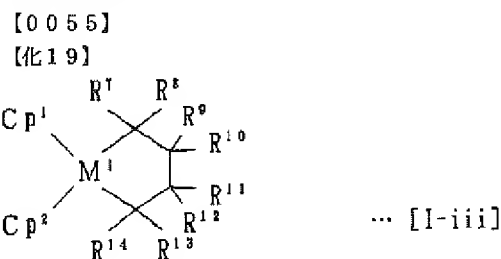


【0053】(式中、 $\text{Cp}^1$ 、 $\text{Cp}^2$ および $\text{M}^1$ は、式【I】における定義と同様であり、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{X}$ は、式【ii】における定義と同様である。) たとえば上記A群から選ばれる化合物と、下記式【VI】で表される化合物とを溶媒中で接触させることにより調製することができる。

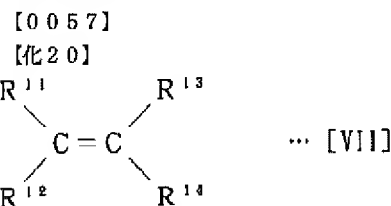


(式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{X}$ は、式【ii】における定義と同様である。)

(3) 遷移金属化合物が下記式【I-iii】で表される化合物である場合には、



【0056】(式中、 $\text{Cp}^1$ 、 $\text{Cp}^2$ および $\text{M}^1$ は、式【I】における定義と同様であり、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{14}$ は、式【iii】における定義と同様である。) たとえば上記A群から選ばれる化合物と、下記【VII】で表される化合物または混合物とを溶媒中で接触させることにより調製することができる。



【化21】

【0071】また、反応温度は、 $-110 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが望ましく、反応時間は、 $0.1 \sim 48$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 12$ 時間であることが望ましい。

【0072】反応の際に用いられる溶媒としては、ヘキサン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などが用いられる。これらの中では、テトラヒドロフランが特に好ましい。このような溶媒は、上記A群から選ばれる化合物に対して、通常 $1 \sim 1000$ 倍量、好ましくは $50 \sim 500$ 倍量の量で用いられる。

【0073】上記のような製法により、該遷移金属化合物を収率よく調製することができる。なお、このようにして得られた遷移金属化合物は、濾過し、得られた濾液を減圧下で濃縮するなどして再結晶するか、あるいは昇華などの方法で単離、精製することができる。

【0074】これらの反応については、Tetrahedron Letters, 27, (25), 2829-2832(1986)、およびJournal of American Chemical Society, 111, 3336-3346(1989)、Journal of American Chemical Society, 96, 5936-5937(1974)などに知られている。またさらには、 $\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ または $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ で表される遷移金属化合物から調製する方法については、Chemical Reviews, 88, (7), 1047-1058(1988)に知られている。

【0075】次に本発明のオレフィン重合触媒において、上記遷移金属化合物(A)と共に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B)について説明する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0076】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって調製することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0077】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

【0078】(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニ

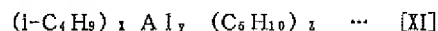
ウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0079】なお、該アルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキシンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0080】アルミノオキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0081】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記式[XI]で表わされるイソブレンアルミニウムを用いることもできる。

【0082】



(式中、 $x$ 、 $y$ および $z$ は、正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) 上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

【0083】アルミノオキシンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。



23

【0092】〔重合方法〕本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記のような遷移金属化合物（A）および有機アルミニウムオキシ化合物（B）、必要に応じて有機アルミニウム化合物（C）の存在下でオレフィンを重合する。

【0093】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。液相重合では、不活性化水素溶媒やオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0094】炭化水素媒体として具体的には、ブタン、10 イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。

【0095】本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は通常 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。液相重合法20 を実施する際には、重合温度は、通常 $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

【0096】本発明においてスラリー重合法、溶液重合法または気相重合法でオレフィンを重合する際には、遷移金属化合物（A）は、重合反応系内の該遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ グラム原子/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子/リットル20 の量で用いられることが望ましい。遷移金属化合物（A）中の遷移金属と、有機アルミニウムオキシ化合物（B）中のアルミニウムとの原子比（A1/遷移金属）は、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であることが望ましい。また必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物（C）のアルミニウム原子（Al-C）と有機アルミニウムオキシ化合物（B）のアルミニウム原子（Al-B）の原子比（Al-C/Al-B）は、通常 $0.02 \sim 3$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.5$ の範囲である。

【0097】重合圧力は、通常、常圧ないし $100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0098】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。本発明に係るオレフィン重合方法により重合することができるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数が $3 \sim 20$ の $\alpha$ -50

24

オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が $3 \sim 20$ の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、各種ジエンなどを用いることもできる。

【0099】なお、本発明ではオレフィンの重合に際してオレフィン重合触媒に $\alpha$ -オレフィンを予備重合させてもよい。予備重合に際して、オレフィン重合体は、オレフィン重合触媒1g当り $0.05 \sim 500 \text{ g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 300 \text{ g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 100 \text{ g}$ の量で予備重合されることが望ましい。

【0100】予備重合のオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数が $3 \sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどを例示することができる。これらの中で好ましいのは、重合時に用いるオレフィンである。

【0101】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒およびオレフィンの重合方法によると、優れた重合活性で、分子量が大きく、分子量分布の狭いポリオレフィンを得ることができる。

【0102】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0103】なお、本発明において、極限粘度 $[\eta]$ および分子量分布は以下のようにして測定される。

〔極限粘度 $[\eta]$ 〕 $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定し、dl/gで示した。

【0104】〔分子量分布（分散度、 $M_w/M_n$ ）〕ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、 $140^{\circ}\text{C}$ の条件で測定した。

【0105】

【製造例】

（ジルコニウム化合物 [I-a] の合成）十分にアルゴン置換されたガラス製容器に、乾燥テトラヒドロフラン（THF） $10 \text{ ml}$ および二塩化ジルコニウム $0.88 \text{ g}$ （ $3.0 \text{ mmol}$ ）を装入し、均一になるまで室温で攪拌した。

【0106】次いで、これを $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、 $n$ -ブチルリチウムの $n$ -ヘキサン溶液 $3.6 \text{ ml}$ （ $6.0 \text{ mmol}$ ）を滴下して、同温度で1時間攪拌した。この反応液にジフェニルアセチレン $1.07 \text{ g}$ （ $6.0 \text{ mmol}$ ）のTHF溶液 $5 \text{ ml}$ を $-78^{\circ}\text{C}$ にて滴下した後、室温で3

27

(エチレンの重合) 十分に窒素置換した内容積500mlのガラスフラスコに精製したトルエン200mlを入れ、エチレンを100リットル/h rで流通させながら60℃まで昇温した。

【0127】次いで、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で $0.60 \times 10^{-3}$ モル加え、次にビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを $0.8 \times 10^{-6}$ モル加え重合を開始した。

【0128】重合温度を60℃に保ち、2分間重合を行った後、メタノールを添加することにより重合を停止した。得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を加えて濾過後、得られたポリエチレンをアセトンで洗浄し減圧下に乾燥した。

【0129】得られたポリエチレンの収量、極限粘度および分子量分布を表1に示す。

【0130】

【参考例2】

28

(エチレンの重合) 十分に窒素置換した内容積500mlのガラスフラスコに精製したトルエン200mlを入れ、エチレンを100リットル/h rで流通させながら60℃まで昇温した。

【0131】次いで、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で $0.75 \times 10^{-3}$ モル加え、次にビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを $1.0 \times 10^{-6}$ モル加え重合を開始した。

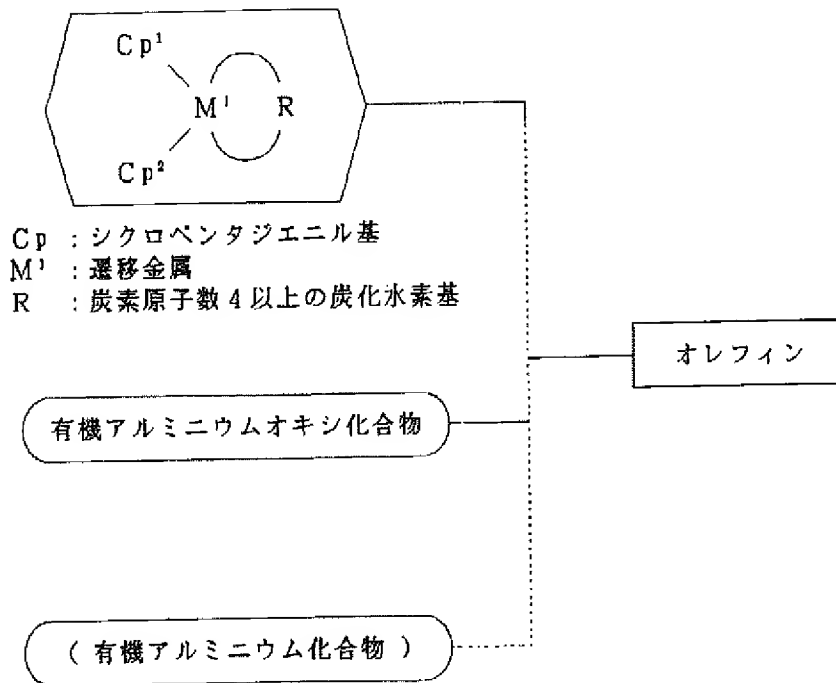
【0132】重合温度を60℃に保ち、1分間重合を行った後、メタノールを添加することにより重合を停止した。得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を加えて濾過後、得られたポリエチレンをアセトンで洗浄し減圧下に乾燥した。

【0133】得られたポリエチレンの収量、極限粘度および分子量分布を表1に示す。

【0134】

【表1】

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 南 修 治

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内